

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-243170

⑤ Int.Cl.⁴

C 09 D 3/58

識別記号

P J V
P J X

庁内整理番号

A-7224-4J
X-7224-4J

④ 公開 昭和63年(1988)10月11日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 新規塗料組成物

⑮ 特 願 昭62-76315

⑯ 出 願 昭62(1987)3月31日

⑰ 発 明 者 白 石 和 夫 東京都北区滝野川1-68-16

⑱ 発 明 者 岸 直 行 東京都板橋区坂下2-31-20 サニーフラット304

㉑ 発 明 者 松 本 儀 一 埼玉県加須市久下4-4-10

㉒ 出 願 人 アトム化学塗料株式会 東京都板橋区舟渡3丁目9番2号
社

㉓ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

新規塗料組成物

2. 特許請求の範囲

エポキシ樹脂、イミダゾリン環およびアミド結合含有化合物、活性アミノ化合物およびフェノール系硬化促進剤よりなる新規塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な塗料組成物に関するものであり、特に、コンクリートまたはモルタルなどの湿潤面または背面水圧の負荷された場所を使用するのに有利な塗料組成物に関するものである。

〔従来の技術・解決すべき問題点〕

従来、コーティング材、ライニング材などを、コンクリートまたはモルタルなどの湿潤面または背面水圧の負荷される場所、例えば湿地帯のコンクリート建造物、コンクリート製地下室、デッキプレート上のコンクリート成形品、打設直後のコンクリート、港湾や河川のコンクリート建造物、

水力発電所のコンクリート製ダムなどに塗装するときに、コーティング材やライニング材の塗装面への接着性や塗装材料の硬化性が充分でなかった。従来、このような場所での塗装には数種の硬化剤を用いて湿潤コンクリート面への塗装の向上を図っていたが、背面水圧のかかる場所ではコーティング材やライニング材の膨れや剥れを完全に防止することができなかった。

〔問題点を解決するための手段・作用〕

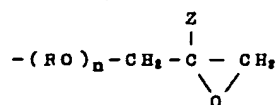
本発明者等は、上記のような従来の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、コンクリート湿潤面に強力な接着性を示し、かつ背面水圧にも耐える新規な塗料組成物を得て本発明を完成した。

すなわち、本発明によれば上記の問題点は、エポキシ樹脂、イミダゾリン環およびアミド結合含有化合物、活性アミノ化合物およびフェノール系硬化促進剤とからなる新規な塗料組成物によつて解決される。

本発明の塗料組成物において使用されるエポキ

ン樹脂は、分子内に平均1個以上の隣接エポキシ基を有するエポキシ樹脂であつて、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート828(商品名、シエル化学製)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のエポコートYDE170(商品名、東都化成(株)製)、ジグリシジルエーテルのアデカグリシロールED505(商品名、旭電化(株)製)である。

本発明の塗料組成物において使用されるイミダゾリン環およびアミド結合含有化合物を製造するためには、先づ脂肪酸またはその誘導体と脂肪族ポリアミンとを反応させて得たイミダゾリン環とアミド結合とを有する化合物を製造する。こうして得た化合物を、次に、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらのエステルおよび/または室温で液状であつてかつ式



(式中、Rはエチレン基またはプロピレン

ン酸、トール油脂肪酸、ダイマー酸、トリマー酸及びこれらのエステル、乾性油、半乾性油などが挙げられる。脂肪族ポリアミンとしては、好ましいものとしてジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、ヘプタエチレンオクタミン、ノナエチレンジカミン、ジ1,2-プロパントリアミン等が挙げられ、その他アミノエチルエタノールアミン、アミノエチルプロパノールアミンの如きジアミンも使用できる。また、エポキシ化合物としてはモノグリシジルエーテル、ポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

本発明の塗料組成物において使用される活性アミノ化合物は、ポリアミンと含芳香族ポリグリシジルアミン、ジグリシジルヒダントインまたはトリグリシジルイソシアヌレートとを付加反応させて得られる末端アミノ化合物を芳香族核に結合する水酸基を1個以上含有するフェノールと反応せることによつて得られる。この活性アミノ化合物

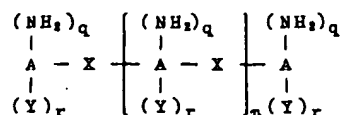
基であり、Zは水素原子、メチル基またはエチル基であり、nは1~3の整数である)

で表わされる基を1分子中に平均1個以上含有しているエポキシ化合物と反応させて、本発明によるイミダゾリン環およびアミド結合含有化合物を得る。この第2段の反応は、イミダゾリン環およびアミド結合含有化合物中に含有されている活性水素原子がアクリル酸、メタクリル酸またはそれらのエステル中に含有されている反応性不飽和結合および/または前記エポキシ化合物中に含有されているエポキシ基に対して化学量論的に過剰となるようにして行われる。

上記の反応に使用される脂肪酸またはその誘導体としては、炭素数4以上の飽和脂肪酸、例えばトウハク酸、リンデル酸、ラウロレイン酸、ツズ酸、フィセトレイン酸、ミリストレイン酸、ゾーマリン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノエライジン酸、エリオステアリン酸、リノレイン酸、パリナリン酸、アラキドン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイ

ン酸、トール油脂肪酸、ダイマー酸、トリマー酸及びこれらに反応させて得られるチオ尿素変性またはチオシアン酸変性した活性アミノ化合物も使用することができる。

上記反応に使用されるポリアミンとしては式



(式中、Aは単核または2核の芳香族残基であり、Xは炭素原子1個を有する2価の脂肪族残基であり、Yは核置換している炭素数1~4個のアルキル基またはアルコキシ基、ヒドロキシル基またはハロゲン原子であり、qは1または2の整数であり、rは置換可能な芳香族核の水素原子の数に対応する0以上の同一かまたは互いに異なる整数である)で表わされる少なくとも2個の芳香族核を有する芳香族ポリアミンが挙げられる。このようなポリアミンとしては例えばベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエ

ーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、1,4-シクロヘキサジジアミン、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、4,4'-イソプロピリデンビスシクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、オルトキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、ビペラジン-1,4-ジアザシクロヘプタン、1-(2'-アミノエチル)ビペラジン、1-[2'-(2'-アミノエチルアミノ)エチル]ビペラジン、1,11-ジアザシクロエイコサン、1,15-ジアザシクロオクタコサンなどがある。又前記ポリアミンのフェノール、ホルマリン変性物も使用することができる。含芳香族ポリグリシジルアミン類、ジグリシジルヒダントイン類、トリグリシジルイソシアヌレート類としては、例えばN,N,N',N'-テトラグリシジル-メタキシリレンジアミン、

ジグリシジルアニリン、N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、アミノフェノールのトリグリシジルまたはジグリシジルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレートなどがある。また、芳香族に結合する水酸基を1個以上有するフェノール類として好しいものは石炭酸、ナフトール、クレゾール、パラ-ターシャリーブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ステレン化フェノール、キシレノール、エチルフェノール、クロルフェノール、アニソール、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、レゾルシノール、ビフェノールなどである。

本発明の塗料組成物において使用されるフェノール系硬化促進剤としては先にフェノールとして例示したもの、例えば石炭酸、ナフトール、クレゾール、パラ-ターシャリーブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ステレン化フェノール、キシレノール、エチルフェノール、クロルフェノール、アニソール、2,2-ビス

-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、レゾルシノール、ビフェノールが挙げられる。

本発明の塗料組成物は第一成分であるエポキシ樹脂50~80%、好ましくは60~70%、第二成分であるイミダゾリン環およびアミド結合含有化合物10~40%、好ましくは20~30%、第三成分である活性アミノ化合物5~20%、好ましくは5~10%、第四成分であるフェノール系硬化促進剤1~20%、好ましくは5~15%からなる。第一成分の割合が50%以下または80%以上になると、得られる塗料組成物は低い塗膜強度を示し、特に背面水圧に耐えることができない。第二成分の割合が10%以下では、得られる塗膜は湿潤面または背面水圧のかかる場所に満足に密着せず、また40%以上では塗膜強度が小さく背面水圧に耐えることができない。第三成分の割合が5%以下では、得られる塗膜は背面水圧に耐えることができず、また90%以上では湿潤面に密着できない。最後に、第四成分の割合が10%以下では、得られる塗膜は背面水圧に耐え

ることができず、90%以上では塗膜の強度が低下する。

本発明の塗料組成物には前記四成分の外に顔料、増量剤、希釈剤等の通常の塗料添加剤を所望により適宜添加することができる。

本発明の塗料組成物は、前記の四成分およびその他の塗料用添加剤を通常の混合機、例えばディスペーによつて充分よく混合することによつて得られる。また、こうして得た組成物は金ゴテ、木ゴテ、ゴムベラ、ローラー刷毛、刷毛などによつて塗装面に簡単に施すことができる。

〔実施例〕

以下の実施例および比較例によつて本発明を更に具体的に説明する。なお、使用した原料は次の通りである：

エビコートB28：シエル化学製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂

アデカB D503：旭電化製、ジグリシジルエーテル（エポキシ樹脂）

ハードナーH-21：AOR製、イミダゾリン環

およびアミド結合含有化合物

ハードナー H-3652: ACR製、活性アミノ化合物

D-512: ACR製、フェノール系硬化促進剤
サンマイド M1001: 三和化学製、ポリアミン付加物

サンマイド 353: 三和化学製、ポリアミド付加物

実施例 1

90部(56.2%)のエピコート828、15部(9.4%)のアデカED503、15部(9.4%)のD-512、30部(18.8%)のハードナーH-21および10部(6.2%)のハードナーH-3652を混捏機により充分よく混合して本発明の塗料組成物を得た。

実施例 2

90部(52.9%)のエピコート828、15部(8.8%)のアデカED503、15部(8.8%)のD-512、40部(23.6%)のハードナーH-21および10部(5.9%)のハードナー

(50.0%)のサンマイド353を混捏機により充分よく混合して比較例3の組成物を得た。この組成物は本願発明のイミダゾリン環およびアミド結合含有化合物ならびに硬化促進剤を含有していない。

比較例 4

90部(56.2%)のエピコート828、15部(9.4%)のアデカED503、15部(9.4%)のD-512および40部(24.5%)のハードナーH-3652を用いて同様に混合し比較例4の組成物を得た。この組成物は本発明のイミダゾリン環およびアミド結合含有化合物を含有していない。

また、本発明の各成分の割合の範囲を逸脱した表-1に組成を有する比較例5~8の組成物を同様にして作つた。

H-3652を混捏機により充分よく混合して本発明の塗料組成物を得た。

比較例 1

90部(62.1%)のエピコート828、15部(10.3%)のアデカED503、30部(20.7%)のハードナーH-21および10部(6.9%)のハードナーH-3652を混捏機により充分よく混合して比較例1の組成物を得た。この組成物は本願発明のフェノール系硬化促進剤を含有していない。

比較例 2

90部(52.9%)のエピコート828、15部(8.8%)のアデカED503、15部(8.8%)のサンマイドM1001を混捏機により充分よく混合して比較例2の組成物を得た。この組成物は本発明のイミダゾリン環およびアミド結合含有化合物を含有していない。

比較例 3

57.8部(26.9%)のエピコート828、42.2部(21.1%)のトルエンおよび100部

表-1

比較例	5	6	7	8
	部 %	部 %	部 %	部 %
エピコート828	90 56.2	90 56.2	90 40.9	90 50.0
アデカED503	15 9.4	15 9.4	15 6.8	15 8.3
D-512	15 9.4	15 9.4	15 6.8	15 8.3
ハードナー H-21	10 6.2	39 24.4	90 40.9	20 11.1
ハードナー H-3652	30 18.8	1 0.6	10 4.6	40 22.2

実施例および比較例で得た組成物を次のように試験した。JIS A 1404 に規定された透水試験装置を使用し、モルタルに0.5 kg/cm²の水圧をかけた状態にして湧水をチェックした後、モルタルの表面水をウェスで拭き取り、直ちに組成物を刷毛塗りし、72時間放置後、塗装面の状態を観察して評価した。試験結果は表-2の通りである。

表 - 2

	実施例		比較例							
	1	2	1	2	3	4	5	6	7	8
接着強度 ¹⁾ (kg/cm ²)	32	25	28	0	30	10	5	15	5	10
破壊部 ²⁾	A	A	A	B	C	B	B	B	D	B~D
膨水性 ³⁾	○	○	×	—	×	×	×	×	×	×

1) テストピースの裏面に40×40mmの鋼製の
アタッチメントをエポキシ接着剤で接着し、
ダイヤモンドカッターで4辺に素地まで切り
込みを入れた後、連研式接着試験機により引
張り接着強度を測定した。

2) 引張り試験を行ったときにアタッチメントが
どこから剥離するかの部位を示す；例えば評
価Aは素地のモルタルを破壊してアタッチメ
ントが剥離されたことを示す。

A：モルタル破壊、

B：モルタル表面での界面剥離、

常法により塗布するだけで大きな接着強度を有し
膨れを生じることのない塗膜が得られるので、湿
地帯のコンクリート建造物、港湾のコンクリート
施設、施工間もないコンクリートなどに適用して
優れた効果が得られる。

C：一部モルタル破壊、

D：材料の凝集破壊

3) ○：異状なし ×：膨れ大

—：全面に浮き上る

上の試験結果から、本発明の塗料組成物は湿潤
モルタル表面への優れた接着強度を示し、また湿
分による膨れを生じないことがわかる。

応用例

実施例1の塗料組成物を、室外の水位が床面よ
り約1.5m上にあり0.8kg/cm²の背面水圧がかか
り水の滲み出しているコンクリート製地下室の床
面に常法により塗工したが、72時間後の接着強
度は25kg/cm²であり、膨れを生じなかつた。こ
れに反して、同じ条件で比較例3の組成物を前記
床面に塗布したときに、接着強度はなく、大きな
膨れが発生した。

〔発明の効果〕

本発明の塗料組成物はコンクリートまたはモル
タルなどの湿潤面または背面水圧のかかる場所に

代理人 弁理士(8107) 佐々木 清 隆

(ほか3名)